

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 7 月 2 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 1 7 5 7 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 1 7 5 7 1]

出 願 人 ナガセケムテックス株式会社
Applicant(s): 長瀬産業株式会社
 エイチ・シー・スタルク・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュ
 レンクテル・ハフツング

2 0 0 3 年 9 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 7 6 1 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 P101N11238

【提出日】 平成14年 7月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市西区室谷 2 - 2 - 3 長瀬産業株式会社
研究開発センター内

【氏名】 千種 康男

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県龍野市龍野町中井 2 3 6 ナガセケムテックス株
式会社 播磨第 1 工場内

【氏名】 細見 哲也

【発明者】

【住所又は居所】 ドイツ連邦共和国 3 8 6 4 2 ゴスラー, イムシュレ
ーケ 7 9 - 9 1, エイチ・シー・スタルク・ゲゼルシ
ヤフト・ミット・ベシユレンクテル・ハフツング・ウン
ト・コンパニー・コマンジツトゲゼルシヤフト内

【氏名】 ステファン キルヒマイヤー

【発明者】

【住所又は居所】 ドイツ連邦共和国 3 8 6 4 2 ゴスラー, イムシュレ
ーケ 7 9 - 9 1, エイチ・シー・スタルク・ゲゼルシ
ヤフト・ミット・ベシユレンクテル・ハフツング・ウン
ト・コンパニー・コマンジツトゲゼルシヤフト内

【氏名】 クラウス ブッソウ

【特許出願人】

【識別番号】 000214250

【氏名又は名称】 ナガセケムテックス株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000214272
【氏名又は名称】 長瀬産業株式会社

【特許出願人】

【住所又は居所】 ドイツ連邦共和国 3 8 6 4 2 ゴスラー, イムシュレ
ーケ 7 9 - 9 1
【氏名又は名称】 エイチ・シー・スタルク・ゲゼルシャフト・ミット・ベ
シユレンクテル・ハフツング・ウント・コンパニー・コ
マンジットゲゼルシャフト

【代理人】

【識別番号】 100104673
【弁理士】
【氏名又は名称】 南條 博道

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 050740
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0117354
【包括委任状番号】 0006435

【プルーフの要否】 要

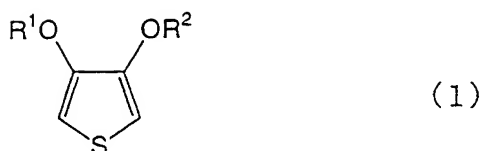
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリ（3，4－ジアルコキシチオフエン）とポリ陰イオンとの複合体の水分散体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の式（1）で表される3，4－ジアルコキシチオフエン

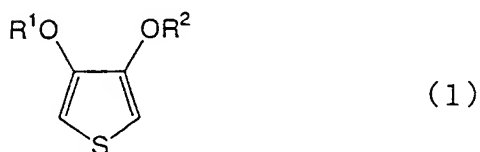
【化1】



（式中、 R^1 および R^2 は相互に独立して水素または C_{1-4} のアルキル基であるか、あるいは一緒になって C_{1-4} のアルキレン基を形成し、該アルキレン基は任意に置換されてもよい）を、ポリ陰イオンの存在下で、ペルオキソ二硫酸を酸化剤として用い、水系溶媒中で重合させる工程を含む、ポリ（3，4－ジアルコキシチオフエン）とポリ陰イオンとの複合体の水分散体の製造方法。

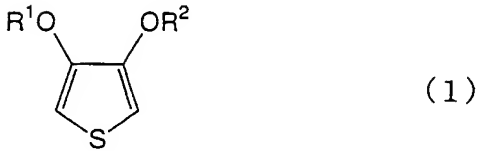
【請求項2】 以下の式（1）で表される3，4－ジアルコキシチオフエン

【化2】



（式中、 R^1 および R^2 は相互に独立して水素または C_{1-4} のアルキル基であるか、あるいは一緒になって C_{1-4} のアルキレン基を形成し、該アルキレン基は任意に置換されてもよい）を、ポリ陰イオンの存在下で、酸化剤を用いて、水溶性の無機酸および有機酸からなる群より選択される酸を添加し、反応溶液の pH を低下させて、水系溶媒中で化学的酸化重合させる工程を含む、ポリ（3，4－ジアルコキシチオフエン）とポリ陰イオンとの複合体の水分散体の製造方法。

【請求項 3】 以下の式 (1) で表される 3, 4-ジアルコキシチオフエン
【化 3】



(式中、R¹ および R² は相互に独立して水素または C₁ - 4 のアルキル基であるか、あるいは一緒になって C₁ - 4 のアルキレン基を形成し、該アルキレン基は任意に置換されてもよい) を、ポリ陰イオンの存在下で、ペルオキソ二硫酸を酸化剤として用い、さらに水溶性の無機酸および有機酸からなる群より選択される酸を添加し、反応溶液の pH を低下させて、水系溶媒中で重合させる工程を含む、ポリ (3, 4-ジアルコキシチオフエン) とポリ陰イオンとの複合体の水分散体の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 から 3 のいずれかに記載の方法により得られるポリ (3, 4-ジアルコキシチオフエン) とポリ陰イオンとの複合体の水分散体。

【請求項 5】 請求項 4 に記載のポリ (3, 4-ジアルコキシチオフエン) とポリ陰イオンとの複合体の水分散体と、アミド結合を有する水溶性化合物、水酸基を有する水溶性化合物、水溶性のスルホキシド、および水溶性のスルホンからなる群より選択される化合物とを含む、コーティング用組成物。

【請求項 6】 請求項 5 に記載のコーティング用組成物を基材表面に塗布および乾燥することによって製造される、透明導電膜を有する被覆基材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリ (3, 4-ジアルコキシチオフエン) とポリ陰イオンとの複合体の水分散体およびその製造方法、ならびにその水分散体を含むコーティング用組成物および該組成物が塗布された透明導電膜を有する被覆基材に関する。

【0002】

【従来の技術】

透明導電膜は、液晶ディスプレイ、エレクトロルミネッセンスディスプレイ、プラズマディスプレイ、エレクトロクロミックディスプレイ、太陽電池、タッチパネルなどの透明電極、ならびに電磁波シールド材などの基材のコーティングに用いられている。最も広く応用されている透明導電膜は、インジウムスズの複合酸化物（ITO）の蒸着膜であるが、成膜に高温が必要であるとか、成膜コストが高いという問題点がある。塗布成膜法によるITO膜も、成膜に高温が必要であり、その導電性はITOの分散度に左右され、ヘイズ値も必ずしも低くない。また、ITOなどの無機酸化物膜は、基材の撓みによりクラックが入りやすく、そのため導電性の低下が起こりやすい。

【0003】

一方、有機材料の透明導電膜として、低温かつ低コストで成膜可能な導電性ポリマーを用いたものが提案されている。例えば、特許公報第2636968号には、水分散性が良好なポリ（3，4-ジアルコキシチオフエン）とポリ陰イオンとの複合体の製造方法が示されている。その水分散体を含むコーティング用組成物を基材上に付与してなる薄膜は、帯電防止機能については十分であるが、透明性および導電性については不十分である。

【0004】

また、特開平8-48858号公報には、上記の特許公報第2636968号に記載のポリ（3，4-ジアルコキシチオフエン）とポリ陰イオンとの複合体の水分散体に、ジヒドロキシ基、ポリヒドロキシ基、アミド基、およびラクタム基からなる群より選択される基を有する化合物を添加することによって得られたコーティング用組成物を基材上に付与してなる薄膜の導電性が向上することが記載されている。また、特開2000-153229号公報には、 $\epsilon \geq 15$ の誘電率を有する非プロトン性化合物を含むコーティング用組成物を基材に付与し、100℃未満の温度で乾燥させてなる薄膜の導電性が向上することが記載されている。

【0005】

これらの公報に記載のコーティング用組成物は、いずれも上記特許公報第26

36968号に記載のポリ(3,4-ジアルコキシチオフエン)とポリ陰イオンとの複合体の水分散体に特定の化合物を添加することにより、その性質を向上させたものであり、導電性は比較的改良されている。しかし、使用される導電性ポリマーを含む水分散体自体は同一であるため、得られる水分散体の透明性および導電性は必ずしも十分なものではない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、上記従来の問題点を解決することにより、その目的とするところは、透明性および導電性に優れた導電性薄膜を形成することの可能な、導電性ポリマー成分を含む水分散体、および該水分散体を含むコーティング用組成物の開発にある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

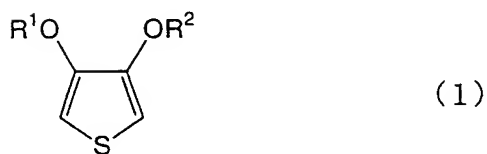
本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、ポリ(3,4-ジアルコキシチオフエン)をポリ陰イオンの存在下で重合させる際に、ペルオキソ二硫酸を酸化剤として用いること、あるいは任意の酸化剤を用い、酸を添加してpHを低下させることによって、透明性および導電性に優れた導電性ポリマー成分を含む水分散体を得ることができることを見出し、本発明を完成した。

【0008】

本発明は、以下の式(1)で表される3,4-ジアルコキシチオフエン

【0009】

【化4】



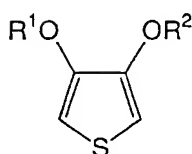
【0010】

(式中、R¹およびR²は相互に独立して水素またはC₁～4のアルキル基であ

るか、あるいは一緒になってC₁－4のアルキレン基を形成し、該アルキレン基は任意に置換されてもよい)を、ポリ陰イオンの存在下で、ペルオキソ二硫酸を酸化剤として用い、水系溶媒中で重合させる工程を含む、ポリ(3,4-ジアルコキシチオフエン)とポリ陰イオンとの複合体の水分散体の製造方法を提供する。

【0011】

本発明は、以下の式(1)で表される3,4-ジアルコキシチオフエン

【0012】**【化5】**

(1)

【0013】

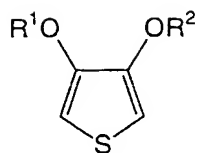
(式中、R¹およびR²は相互に独立して水素またはC₁－4のアルキル基であるか、あるいは一緒になってC₁－4のアルキレン基を形成し、該アルキレン基は任意に置換されてもよい)を、ポリ陰イオンの存在下で、酸化剤を用いて、水溶性の無機酸および有機酸からなる群より選択される酸を添加し、反応溶液のpHを低下させて、水系溶媒中で化学的酸化重合させる工程を含む、ポリ(3,4-ジアルコキシチオフエン)とポリ陰イオンとの複合体の水分散体の製造方法を提供する。

【0014】

本発明は、以下の式(1)で表される3,4-ジアルコキシチオフエン

【0015】

【化 6】



(1)

【0016】

(式中、R¹ および R² は相互に独立して水素または C₁ - 4 のアルキル基であるか、あるいは一緒になって C₁ - 4 のアルキレン基を形成し、該アルキレン基は任意に置換されてもよい) を、ポリ陰イオンの存在下で、ペルオキシ二硫酸を酸化剤として用い、さらに水溶性の無機酸および有機酸からなる群より選択される酸を添加し、反応溶液の pH を低下させて、水系溶媒中で重合させる工程を含む、ポリ(3, 4-ジアルコキシチオフエン) とポリ陰イオンとの複合体の水分散体の製造方法を提供する。

【0017】

本発明はまた、上記のいずれかの方法により得られるポリ(3, 4-ジアルコキシチオフエン) とポリ陰イオンとの複合体の水分散体を提供する。

【0018】

本発明はさらに、上記のポリ(3, 4-ジアルコキシチオフエン) とポリ陰イオンとの複合体の水分散体と、アミド結合を有する水溶性化合物、水酸基を有する水溶性化合物、水溶性のスルホキシド、および水溶性のスルホンからなる群より選択される化合物とを含む、コーティング用組成物を提供する。

【0019】

本発明はさらに、上記のコーティング用組成物を基材表面に塗布および乾燥することによって製造される、透明導電膜を有する被覆基材を提供する。

【0020】

【発明の実施の形態】

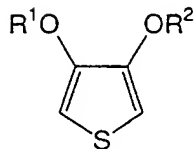
以下、本発明の内容を詳細に説明する。

【0021】

本発明のポリ（３，４－ジアルコキシチオフエン）とポリ陰イオンとの複合体の水分散体の製造方法は、以下の式（１）で表される３，４－ジアルコキシチオフエン

【００２２】

【化７】



(1)

【００２３】

（式中、R¹およびR²は相互に独立して水素またはC₁－４のアルキル基であるか、あるいは一緒になってC₁－４のアルキレン基を形成し、該アルキレン基は任意に置換されてもよい）を、ポリ陰イオンの存在下で、ペルオキソ二硫酸を酸化剤として用いて水系溶媒中で重合させる工程、あるいは酸化剤を用いて、水溶性の無機酸および有機酸からなる群より選択される酸を添加し、反応溶液のpHを低下させて、水系溶媒中で重合させる工程を含む。

【００２４】

上記３，４－ジアルコキシチオフエンにおいて、R¹およびR²のC₁－４のアルキル基としては、好適には、メチル基、エチル基、n－プロピル基などが挙げられる。R¹およびR²が一緒になって形成されるC₁－４のアルキレン基としては、１，２－アルキレン基、１，３－アルキレン基などが挙げられ、好適には、メチレン基、１，２－エチレン基、１，３－プロピレン基などが挙げられる。このうち、１，２－エチレン基が特に好適である。また、C₁－４のアルキレン基は置換されていてもよく、置換基としては、C₁－１２のアルキル基、フェニル基などが挙げられる。置換されたC₁－４のアルキレン基としては、１，２－シクロヘキシレン基、２，３－ブチレン基などが挙げられる。このようなアルキレン基の代表例として、R¹およびR²が一緒になって形成されるC₁－１２のアルキル基で置換された１，２－アルキレン基は、エテン、プロペン、ヘキセ

ン、オクテン、デセン、ドデセン、スチレンなどの α -オレフィン類を臭素化して得られる 1, 2-ジブロモアルカン類から誘導される。

【0 0 2 5】

上記方法に用いられる、ポリ陰イオンとしては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸などのポリカルボン酸類；ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸などのポリスルホン酸類などが挙げられる。これらの中で、ポリスチレンスルホン酸が特に好適である。これらのカルボン酸およびスルホン酸類はまた、ビニルカルボン酸類またはビニルスルホン酸類と他の重合可能なモノマー類（例えば、アクリレート類、スチレンなど）との共重合体であっても良い。また、上記ポリ陰イオンの数平均分子量は、1, 0 0 0 から 2, 0 0 0, 0 0 0 の範囲が好ましく、より好ましくは、2, 0 0 0 から 5 0 0, 0 0 0 の範囲であり、最も好ましくは、1 0, 0 0 0 から 2 0 0, 0 0 0 の範囲である。ポリ陰イオンの使用量は、上記チオフエン 1 0 0 重量部に対して、5 0 から 3, 0 0 0 の範囲が好ましく、より好ましくは 1 0 0 から 1, 0 0 0 の範囲であり、最も好ましくは、1 5 0 から 5 0 0 の範囲である。

【0 0 2 6】

上記方法に用いられる溶媒は水系溶媒であり、特に好ましくは水である。メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノールなどのアルコール；アセトン、アセトニトリルなどの水溶性の溶媒を水に添加して用いてもよい。

【0 0 2 7】

本発明の方法において、3, 4-ジアルコキシチオフエンの重合反応を行う際の酸化剤としては、以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されない：ペルオキシ二硫酸、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、ペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、無機酸化第二鉄塩、有機酸化第二鉄塩、過酸化水素、過マンガン酸カリウム、二クロム酸カリウム、過ホウ酸アルカリ塩、銅塩など。これらのうち、ペルオキシ二硫酸、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、ペルオキシ二硫酸カリウム、およびペルオキシ二硫酸アンモニウムが最も好適である。酸化剤の使用量は、上記チオフエン 1 モル当たり、1 から 5 当量の範囲が好ましく、より好ましくは、2 から 4 当量の範囲である。

【0028】

本発明の方法においては、重合時における該重合反応系の pH が低いこと（好ましくは 1.5 以下であること）が好ましい。そのため、上記の酸化剤の中で、ペルオキシ二硫酸を選択した場合には、これを反応系に加えるのみで、pH 調整せずに好適に使用することができる。その他の酸化剤を選択した場合には、酸を加えて pH を調整する必要がある。反応液の pH は、好ましくは 1.5 以下であり、より好ましくは 1.0 以下である。

【0029】

酸としては、水溶性の無機酸および有機酸からなる群より選択される酸が使用される。無機酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸などが挙げられる。有機酸としては、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などが挙げられる。

【0030】

さらに、酸化剤として、必要に応じて触媒量の金属イオン、例えば、鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、バナジウムイオンなどを添加しても良い。

【0031】

上記方法において重合を行う際の反応混合液の温度は、0～100℃であり、副反応を抑制する観点から、好ましくは 0～50℃、さらに好ましくは 0～30℃である。

【0032】

重合反応を行う時間は、酸化剤の種類・量、重合温度、反応液の pH などに依存して、5～100時間であり得る。通常は、10～40時間である。

【0033】

重合反応によりポリ（3，4-ジアルコキシチオフエン）が生成する。このポリ（3，4-ジアルコキシチオフエン）は、ポリ陰イオンがドーピングした状態であると考えられ、本明細書では、これを「ポリ（3，4-ジアルコキシチオフエン）とポリ陰イオンとの複合体」、あるいは単に「複合体」と記載する。

【0034】

本発明のコーティング用組成物は、上記ポリ（3，4-ジアルコキシチオフエ

ン) とポリ陰イオンとの複合体の水分散体に加えて、アミド結合を有する水溶性化合物、水酸基を有する水溶性化合物、水溶性のスルホキシド、および水溶性のスルホンからなる群より選択される化合物を含む。これらは、塗膜の導電性を改良するために含有される。

【0035】

本発明のコーティング用組成物に含有されるアミド結合を有する水溶性化合物としては、以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されない：ピロリドン系化合物（例えば、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン）；アミド基含有化合物（例えば、N-メチルホルムアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、ホルムアミド、γ-ブチロラクトンなど）など。これらの中でも、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、N-メチルホルムアミド、ホルムアミド、およびN，N-ジメチルホルムアミドが好ましい。最も好ましい化合物は、N-メチルホルムアミドである。これらのアミド化合物は単独で用いてもよいし、2つ以上組み合わせて用いてもよい。

【0036】

本発明のコーティング用組成物に含有される水酸基を有する水溶性化合物としては、好適には次に示す多価アルコールが挙げられる：例えば、グリセロール、1，3-ブタンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなど。これらは単独で用いてもよいし、2つ以上組み合わせて用いてもよい。

【0037】

本発明のコーティング用組成物に含有される水溶性のスルホキシドとしては、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどが挙げられる。

【0038】

本発明のコーティング用組成物に含有される水溶性のスルホンとしては、ジエチルスルホン、テトラメチレンスルホンなどが挙げられる。

【0039】

成膜性および基材との密着性を向上させる目的で、本発明のコーティング用組

成物は、水溶性もしくは水分散性のバインダー樹脂を含有してもよい。このような水溶性もしくは水分散性のバインダー樹脂としては、以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されない：ポリエステル；ポリ（メタ）アクリレート；ポリウレタン；ポリ酢酸ビニル；ポリ塩化ビニリデン；ポリアミド；ポリイミド；スチレン、塩化ビニリデン、塩化ビニル、およびアルキル（メタ）アクリレートから選択される共重合成分を有する共重合体など。

【0040】

また、基材に対する濡れ性を向上させる目的で、本発明のコーティング用組成物は、少量の界面活性剤を含有しても良い。このような界面活性剤としては、好ましくは、非イオン性界面活性剤（例えば、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸アルキロールアミドなど）；フッ素系界面活性剤（例えば、フルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルベンゼンスルホン酸、パーフルオロアルキル4級アンモニウム、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノールなど）などが挙げられる。

【0041】

さらに、基材に対する濡れ性の向上および塗膜の乾燥性を向上させる目的で、本発明のコーティング用組成物は、水溶性の溶媒を含有しても良い。このような溶媒としては、例えば、以下の溶媒が挙げられるが、これらに限定されない：水、メタノール、エタノール、2-プロパノール、n-プロピルアルコール、イソブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、アセトン、メチルエチルケトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、これらの混合溶媒など。

【0042】

本発明のコーティング用組成物を塗布する基材としては、例えば、プラスチックシート、プラスチックフィルム、不織布、ガラス板などが挙げられる。プラスチックとしては、ポリエステル、ポリスチレン、ポリイミド、ポリアミド、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、これらのブレンドならびにこれらの化合物を構成するモノマーを含有する共重

合体、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ABS樹脂などが挙げられる。

【0043】

適切な塗布方法は、特に限定されないが、例えば、以下の方法が挙げられる：グラビアコーティング、ロールコーティング、バーコーティングなどのコーティング方法；スクリーン印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷、インクジェット印刷などの印刷方法；スプレーコーティング；ディップコーティングなど。

【0044】

上記コーティング用組成物を基材上に塗布・乾燥することにより、基材表面にフィルム（透明導電膜）が形成される。塗布液の乾燥の条件は、20～250℃で、3秒から1週間である。好ましくは、70～130℃で、5秒から60秒である。

【0045】

このようにして本発明の透明導電膜を有する被覆基材が得られる。得られた基材表面の薄膜は、可撓性を有し、これまでのポリチオフェン系導電性ポリマーによる薄膜に比べて、飛躍的に向上した透明性と導電性を有する。

【0046】

このような透明導電膜は、エレクトロルミネッセンスパネルの表面電極、液晶ディスプレイの画素電極、コンデンサーの電極、タッチパネルの透明電極などの各種透明電極、ならびにブラウン管ディスプレイの電磁遮蔽などに好適に用いられる。

【0047】

【実施例】

以下、実施例および比較例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例において「部」は「重量部」を示す。

【0048】

1. 使用材料

実施例または比較例において、ポリ（3，4-ジアルコキシチオフェン）とポ

リ陰イオンとの複合体の水分散体の製造に用いるポリスチレンスルホン酸の水溶液は、日本NSC（株）のVERSA-TL72（数平均分子量：75,000、固形分：20%）を希釈して用いた。

【0049】

ポリ（3，4－ジアルコキシチオフエン）とポリ陰イオンとの複合体の水分散体のイオン交換処理には、陽イオン交換樹脂として、BAYER社製Lewatit S100Hを、陰イオン交換樹脂として、BAYER社製Lewatit MP62を用いた。

【0050】

実施例または比較例におけるコーティング用組成物のバインダー成分としてのポリエステル樹脂水分散体は、ナガセケムテックス（株）のガブセンES-210（固形分：25%）を用いた。フッ素系界面活性剤は、互応化学工業（株）のプラスコートRY-2（固形分：10%）を用いた。

【0051】

2. 塗布および乾燥方法

実施例または比較例におけるコーティング用組成物の基材への塗布および乾燥は以下のように行なった。すなわち、基材としてPETフィルム（東レ（株）のルミラーT-60）を用い、コーティング用組成物をワイヤーバー〔No. 8（wet 18.3 μ m）、No. 12（wet 27.4 μ m）、またはNo. 16（wet 36.6 μ m）〕で塗布し、100℃で1～3分間送風乾燥させて、薄膜を有する被覆基材を得た。

【0052】

3. 実施例または比較例における基材表面の薄膜の評価

3.1 表面抵抗率は、JIS K6911に従い、三菱化学（株）製ロレスタ-GP（MCP-T600）を用いて測定した。

【0053】

3.2 全光線透過率およびヘイズ値は、JIS K7150に従い、スガ試験機（株）製ヘイズコンピュータHGM-2Bを用いて測定した。なお、未処理のPETフィルム（ルミラーTタイプ：東レ）の全光線透過率は87.8%であ

り、ヘイズ値は1.9%である。

【0054】

3.3 塗膜の基材への付着性は、JIS K5400の碁盤目テープ法に従って行なった。

【0055】

(実施例1)

20.8部のポリスチレンスルホン酸を含む1,887部の水溶液中に、49部の1%硫酸鉄(III)水溶液、8.8部の3,4-エチレンジオキシチオフエン、および117部の10.9%のペルオキシ二硫酸水溶液を加えた。この時の反応混合物のpHは1.34であった。この反応混合物を18℃で、23時間攪拌した。次いで、この反応混合物に、154部の陽イオン交換樹脂および232部の陰イオン交換樹脂を加えて、2時間攪拌した後、イオン交換樹脂をろ別して、脱塩されたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)とポリスチレンスルホン酸との複合体の水分散体(2,041部:固形分1.32%)を得た。

【0056】

(比較例1)

22.2部のポリスチレンスルホン酸を含む2,012部の水溶液中に、49部の1%硫酸鉄(III)水溶液、8.8部の3,4-エチレンジオキシチオフエン、および17.4部のペルオキシ二硫酸ナトリウムを加えた。この時の反応混合物のpHは1.52であった。この反応混合物を18℃で、23時間攪拌した。次いで、この反応混合物に、154部の陽イオン交換樹脂および232部の陰イオン交換樹脂を加えて、2時間攪拌した後、イオン交換樹脂をろ別して、脱塩されたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)とポリスチレンスルホン酸との複合体の水分散体(2,066部:固形分1.37%)を得た。

【0057】

(実施例2)

22.2部のポリスチレンスルホン酸を含む1,964部の水溶液中に、49部の1%硫酸鉄(III)水溶液、64.2部の25%硫酸水溶液、8.8部の3,4-エチレンジオキシチオフエン、および17.4部のペルオキシ二硫酸ナト

リウムを加えた。この時の反応混合物のpHは0.93であった。この反応混合物を18℃で、23時間攪拌した。次いで、この反応混合物に、154部の陽イオン交換樹脂および232部の陰イオン交換樹脂を加えて、2時間攪拌した後、イオン交換樹脂をろ別して、脱塩されたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)とポリスチレンスルホン酸との複合体の水分散体(2,082部:固形分1.35%)を得た。

【0058】

(実施例3)

22.2部のポリスチレンスルホン酸を含む1,859部の水溶液中に、49部の1%硫酸鉄(III)水溶液、64.2部の25%硫酸水溶液、8.8部の3,4-エチレンジオキシチオフエン、および120.7部の10.9%のペルオキシ二硫酸水溶液を加えた。この時の反応混合物のpHは0.93であった。この反応混合物を18℃で、23時間攪拌した。この反応混合物に、154部の陽イオン交換樹脂および232部の陰イオン交換樹脂を加えて、2時間攪拌した後、イオン交換樹脂をろ別して、脱塩されたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)とポリスチレンスルホン酸との複合体の水分散体(2,081部:固形分1.35%)を得た。

【0059】

(実施例4)

22.2部のポリスチレンスルホン酸を含む1,887部の水溶液中に、49部の1%硫酸鉄(III)水溶液、30部の濃硝酸、8.8部の3,4-エチレンジオキシチオフエン、および121部の10.9%のペルオキシ二硫酸水溶液を加えた。この時の反応混合物のpHは0.83であった。この反応混合物を18℃で、19時間攪拌した。次いで、この反応混合物に、154部の陽イオン交換樹脂および232部の陰イオン交換樹脂を加えて、2時間攪拌した後、イオン交換樹脂をろ別して、脱塩されたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)とポリスチレンスルホン酸との複合体の水分散体(2,075部:固形分1.36%)を得た。

【0060】

(実施例 5)

22. 2部のポリスチレンスルホン酸を含む1,850部の水溶液中に、49部の1%硫酸鉄(III)水溶液、25部のトルフルオロメタンスルホン酸、8.8部の3,4-エチレンジオキシチオフエン、および121部の10.9%のペルオキソ二硫酸水溶液を加えた。この時の反応混合物のpHは1.22であった。この反応混合物を18℃で、23時間攪拌した。この反応混合物に、154部の陽イオン交換樹脂および232部の陰イオン交換樹脂を加えて、2時間攪拌した後、イオン交換樹脂をろ別して、脱塩されたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)とポリスチレンスルホン酸との複合体の水分散体(2,033部:固形分1.39%)を得た。

【0061】

(実施例 6)

22. 2部のポリスチレンスルホン酸を含む1,887部の水溶液中に、49部の1%硫酸鉄(III)水溶液、20部の濃塩酸、8.8部の3,4-エチレンジオキシチオフエン、および117部の10.9%のペルオキソ二硫酸水溶液を加えた。この時の反応混合物のpHは0.95であった。この反応混合物を18℃で、23時間攪拌した。この反応混合物に、154部の陽イオン交換樹脂および232部の陰イオン交換樹脂を加えて、2時間攪拌した後、イオン交換樹脂をろ別して、脱塩されたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)とポリスチレンスルホン酸との複合体の水分散体(2,061部:固形分1.37%)を得た。

【0062】

(実施例 7)

実施例1で得られたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)とポリスチレンスルホン酸との複合体の水分散体90部に、5部のポリエステル樹脂水分散体、4部のN-メチルホルムアミド、および1部のフッ素系界面活性剤を加え、1時間攪拌して、100部のコーティング用組成物を得た。

【0063】

(実施例 8~12)

実施例 1 で得られた水分散体の代わりにそれぞれ実施例 8 ～ 12 で得られた水分散体を用いたこと以外は、実施例 7 と同様に行って、それぞれ 100 部のコーティング用組成物を得た。

【0064】

(比較例 2)

実施例 1 で得られた水分散体の代わりに比較例 1 で得られた水分散体を用いたこと以外は、実施例 7 と同様に行って、100 部のコーティング用組成物を得た。

【0065】

(実施例 13)

実施例 7 で得られたコーティング用組成物を、3 種類のいずれかのワイヤーバーを用いてそれぞれ PET フィルムに塗布し、次いで、それらを乾燥させて薄膜被覆基材を得た。得られた被覆基材の全光線透過率およびヘイズ値、さらに基材上の薄膜の表面抵抗率および付着性の評価結果を表 1 に示す。基材として用いた PET フィルムの全光線透過率およびヘイズ値は、それぞれ 87.8% および 1.9% である。

【0066】

(実施例 14 ～ 18)

実施例 7 で得られたコーティング用組成物の代わりに、それぞれ実施例 8 ～ 12 で得られたコーティング組成物を用いたこと以外は、実施例 13 と同様に行った。得られた基材表面の薄膜の評価結果を、表 1 にまとめて示す。

【0067】

(比較例 3)

実施例 7 で得られたコーティング用組成物の代わりに、比較例 2 で得られたコーティング組成物を用いたこと以外は、実施例 13 と同様に行った。得られた基材表面の薄膜の評価結果を、表 1 にまとめて示す。

【0068】

【表 1】

	ワイヤーパ-	乾燥後の 薄膜の厚 さ(μm)	全光線透過率(%)	表面抵抗率(Ω/\square)	ヘイズ値	付着性
実施例 13	No.8	0.33	83.3	9.2E+02	2.1	10点
	No.12	0.49	79.1	5.2E+02	2.3	10点
	No.16	0.66	75.1	3.5E+02	2.7	10点
実施例 14	No.8	0.33	82.2	8.0E+02	2.3	10点
	No.12	0.49	77.3	3.8E+02	2.5	10点
	No.16	0.66	73.0	2.7E+02	2.6	10点
実施例 15	No.8	0.33	82.7	7.1E+02	2.3	10点
	No.12	0.49	78.0	3.5E+02	2.4	10点
	No.16	0.66	74.5	2.6E+02	2.6	10点
実施例 16	No.8	0.33	81.6	4.5E+02	3.1	10点
	No.12	0.49	73.9	2.3E+02	3.7	10点
	No.16	0.66	72.1	2.0E+02	3.9	10点
実施例 17	No.8	0.33	82.0	5.1E+02	2.8	10点
	No.12	0.49	74.4	2.7E+02	3.5	10点
	No.16	0.66	72.2	2.3E+02	3.7	10点
実施例 18	No.8	0.33	82.4	4.5E+02	2.7	10点
	No.12	0.49	75.3	2.2E+02	3.2	10点
	No.16	0.66	73.0	2.0E+02	3.3	10点
比較例 3	No.8	0.33	81.1	1.5E+03	2.8	10点
	No.12	0.49	75.7	7.0E+02	2.2	10点
	No.16	0.66	71.4	5.0E+02	2.5	10点

【0069】

表1からわかるように、いずれの実施例においても、比較例よりも高い全光線透過率および低い表面抵抗率を示した。ヘイズ値および付着性については、実施例および比較例ともほぼ同等であった。また、実施例13～18および比較例3で得られた薄膜被覆基材を、双方向に50回ずつ半径1cmになるように屈曲させて、それぞれ屈曲前後の表面抵抗率を測定した。その結果、いずれも表面抵抗

率はほとんど変化しておらず（±5%以内）、可撓性を有することがわかった。
次に、表1の全光線透過率と表面抵抗率との関係を図1に示す。さらに、図1から、全光線透過率が80%のときの表面抵抗率を読み取り、表2にまとめて示す。

【0070】

【表2】

	複合体の水分散体	使用した酸化剤	使用した酸	全光線透過率80%のときの表面抵抗率 (Ω/\square)
実施例13	実施例1	ペルオキシ二硫酸	—	600
実施例14	実施例2	ペルオキシ二硫酸ナトリウム	硫酸	560
実施例15	実施例3	ペルオキシ二硫酸	硫酸	470
実施例16	実施例4	ペルオキシ二硫酸	濃硝酸	390
実施例17	実施例5	ペルオキシ二硫酸	トリフルオロメタンスルホン酸	420
実施例18	実施例6	ペルオキシ二硫酸	濃塩酸	350
比較例3	比較例1	ペルオキシ二硫酸ナトリウム	—	1,300

【0071】

表2からわかるように、酸化剤としてペルオキシ二硫酸を用いて製造した水分

散体（実施例 1）を含む組成物（実施例 7）を塗布した実施例 13 では、ペルオキソ二硫酸ナトリウムを用いた比較例 3 よりも、全光線透過率が 80 % のときの表面抵抗率は、半分以下に低下していた（600 Ω/\square ）。

【0072】

比較例 1 の反応混合物の組成に硫酸を加えて pH を 0.93 にして得られた水分散体（実施例 2）を含む組成物（実施例 8）を塗布した場合（実施例 14）も、全光線透過率が 80 % のときの表面抵抗率は、1,300 Ω/\square （比較例 3）から 560 Ω/\square に低下した。

【0073】

さらに、実施例 3～6 のように、酸化剤としてペルオキソ二硫酸を用い、さらに有機酸あるいは無機酸を加えて pH を低下させて製造した水分散体を用いることによって、全光線透過率が 80 % のときの表面抵抗率は、さらに低下した（実施例 15～18）。

【0074】

このように、酸化剤としてペルオキソ二硫酸を用いるか、あるいは任意の酸化剤を用い、酸を加えて pH を低下させることによって、透明性と導電性が良好な被覆基材を得ることができた。

【0075】

【発明の効果】

本発明のポリ（3，4－ジアルコキシチオフェン）とポリ陰イオンとの複合体の水分散体を含むコーティング用組成物は、ウェットプロセスで容易に成膜でき、その薄膜は可撓性を有し、透明性と導電性に優れる。そのため、エレクトロルミネッセンスパネルの表面電極、液晶ディスプレイの画素電極、コンデンサーの電極、タッチパネルの透明電極などの各種透明電極、ならびにブラウン管ディスプレイの電磁遮蔽材料などに有用である。また、低温成膜が可能で、その薄膜は可撓性を有することから、プラスチックフィルム用の透明導電膜として特に有用である。

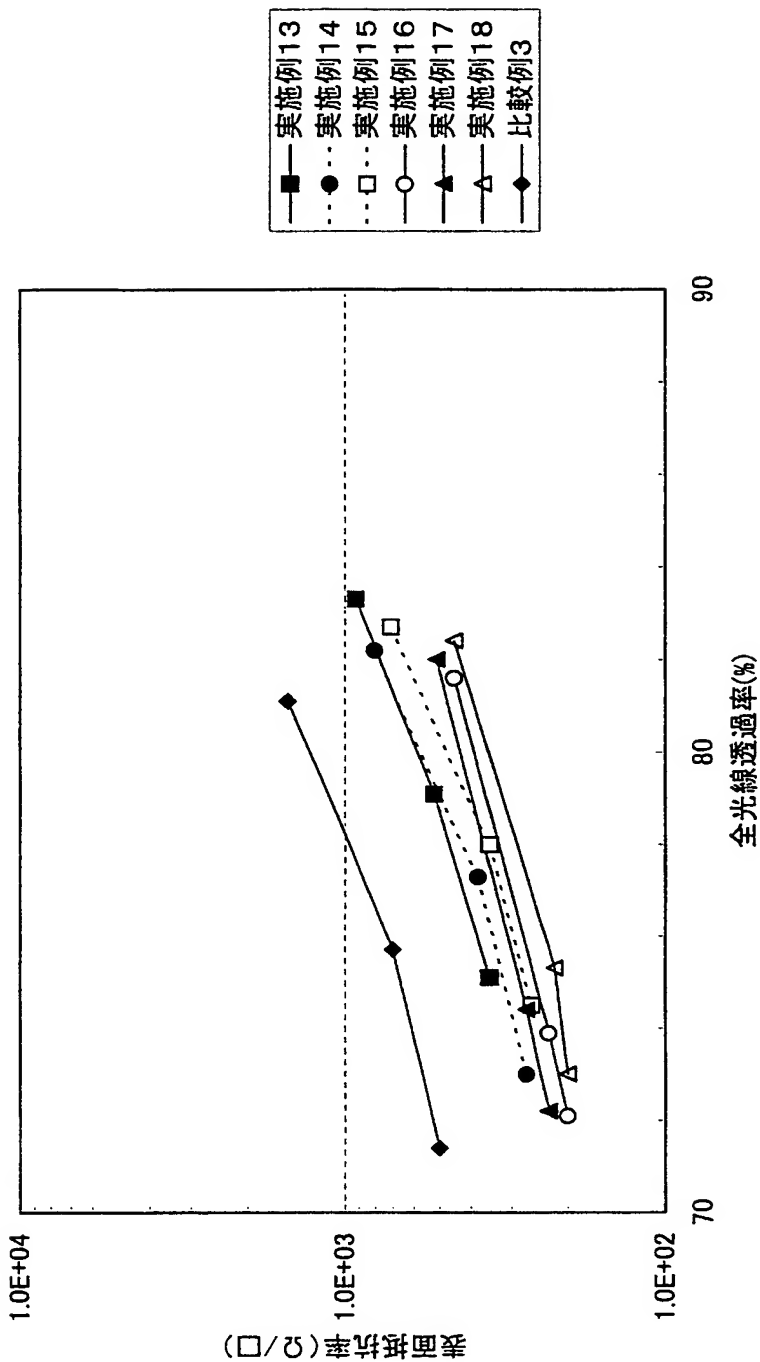
【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の方法により得られた被覆基材の全光線透過率と表面抵抗率との関係を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 透明性および導電性に優れた薄膜を形成し得る導電性ポリマー成分を含む水分散体の製造方法、該方法により得られる水分散体、該水分散体を含むコーティング用組成物、および該組成物により得られる透明導電膜を有する被覆基材を提供すること。

【解決手段】 導電性薄膜に使用される水分散体が提供される。この水分散体は、ポリ（3，4－ジアルコキシチオフエン）とポリ陰イオンとの複合体を含み、そしてこれは、3，4－ジアルコキシチオフエンを、ポリ陰イオンの存在下で、酸化剤としてペルオキシ二硫酸を用いるか、あるいは任意の酸化剤を用い、酸を加えてpHを低下させることによって、水系溶媒中で重合させる工程によって、製造される。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-217571
受付番号	50201102414
書類名	特許願
担当官	田口 春良 1617
作成日	平成 14 年 8 月 13 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】	000214250
【住所又は居所】	大阪府大阪市西区新町 1 丁目 1 番 17 号
【氏名又は名称】	ナガセケムテックス株式会社

【特許出願人】

【識別番号】	000214272
【住所又は居所】	大阪府大阪市西区新町 1 丁目 1 番 17 号
【氏名又は名称】	長瀬産業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】	591007228
【住所又は居所】	ドイツ連邦共和国デー 3 8 6 4 2 ゴスラー・イム シュレーケ 7 8-9 1
【氏名又は名称】	エイチ・シー・スタルク・ゲゼルシャフト・ミッ ト・ベシユレンクテル・ハフツング

【代理人】

【識別番号】	100104673
【住所又は居所】	大阪府大阪市北区西天満 3 丁目 2 番 9 号 翁ビル 5 階 南條特許事務所
【氏名又は名称】	南條 博道

次頁無

特 願 2 0 0 2 - 2 1 7 5 7 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 1 4 2 5 0]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 5 月 3 1 日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市西区新町1丁目1番17号

氏 名

ナガセケムテックス株式会社

特願 2 0 0 2 - 2 1 7 5 7 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 1 4 2 7 2]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市西区新町 1 丁目 1 番 1 7 号

氏 名

長瀬産業株式会社

特願 2 0 0 2 - 2 1 7 5 7 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 1 0 0 7 2 2 8]

1 . 変更年月日

1 9 9 4 年 1 月 1 1 日

[変更理由]

住所変更

住 所

ドイツ連邦共和国デー 3 8 6 4 2 ゴスラー・イムシユレーケ 7
8 - 9 1

氏 名

エイチ・シー・スタルク・ゲゼルシャフト・ミット・ベシユレ
ンクテル・ハフツング・ウント・コンパニー・コマンジツトゲ
ゼルシャフト

2 . 変更年月日

2 0 0 1 年 1 0 月 1 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

ドイツ連邦共和国デー 3 8 6 4 2 ゴスラー・イムシユレーケ 7
8 - 9 1

氏 名

エイチ・シー・スタルク・ゲゼルシャフト・ミット・ベシユレ
ンクテル・ハフツング